

6、W2280-02

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**Publication number:** JP2002151074**Publication date:** 2002-05-24**Inventor:** KUSUMOTO YASUYUKI; FUJIMOTO MASAHAISA;
FUJITANI SHIN**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO**Classification:**

- international:

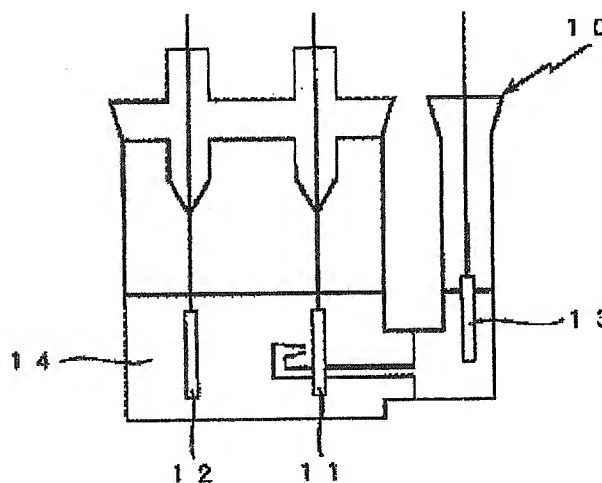
- european:

Application number: JP20000345124 20001113**Priority number(s):** JP20000345124 20001113

Report a data error here

Abstract of JP2002151074

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high battery capacity by increasing a specific capacity of a positive electrode material in the positive electrode and by improving energy density, in the nonaqueous electrolyte secondary battery equipped with the positive electrode, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte using an organic solvent. **SOLUTION:** In the nonaqueous electrolyte secondary battery equipped with the positive electrode 11, the negative electrode 12, and the nonaqueous electrolyte 14 using the organic solvent, while using a transition metal oxide (however, LiCoO_2 is excepted), which has a space group R3m crystal structure for the positive electrode material in the positive electrode, the negative electrode material containing lithium is used for the negative electrode material.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151074

(P2002-151074A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
	4/40	4/40	5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-345124(P2000-345124)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000. 11. 13)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 樟本 靖幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

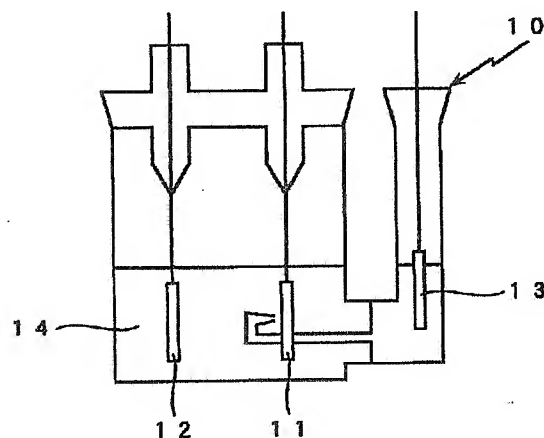
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料の比容量を高めて、エネルギー密度を向上させ、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極11と、負極と12、有機溶媒を用いた非水電解質14とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料に、空間群R 3mの結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料に、空間群R 3 mの結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極における負極材料に、金属リチウム又はリチウム合金を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。 10

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解質二次電池において、上記の空間群R 3 mの結晶構造を有する遷移金属酸化物が NaFeO_2 であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極材料が、 Li-Si 合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、その正極に用いる正極材料を改善して、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の1つとして、有機溶媒を用いた非水電解質を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が利用されるようになった。 30

【0003】そして、このような非水電解質二次電池においては、一般に、正極における正極材料に LiCoO_2 等のリチウムの吸蔵、放出が可能なリチウム-遷移金属複合酸化物が使用されており、また負極における負極材料に黒鉛等の炭素材料が広く使用されていた。

【0004】ここで、このような非水電解質二次電池において、負極材料として用いられる黒鉛の比容量は約 370mAh/g であるのに対して、正極材料として用いられる LiCoO_2 の場合、 LiCoO_2 中における Li が十分に放出されず、比容量は 150mAh/g 程度になっており、このような非水電解質二次電池におけるエネルギー密度は 150Wh/kg 程度であった。 40

【0005】しかし、近年においては、このような非水電解質二次電池が携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電源として広く使用されるようになり、非水電解質二次電池におけるエネルギー密度をさらに高めて、高い電池容量を得られるようにすることが要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と、 50

他、リチウムを吸蔵させた炭素材料等を用いることもでき、特に、比容量の高いLi-Si合金を用いることができる。

【0013】また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の有機溶媒を用いた非水電解質としては、従来より一般に使用されているものを用いることができる。

【0014】そして、その有機溶媒としては、非水電解液において従来より一般に使用されている公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル等を1種又は複数混合させたものを用いることができる。

【0015】また、この非水電解質において、上記の有機溶媒に溶解させる溶質としても公知のものを使用することができ、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 、ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 、過塩素酸リチウム LiClO_4 、テトラフルオロホウ酸リチウム LiBF_4 、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム化合物を用いることができる。

【0016】さらに、この発明における非水電解質二次電池においては、正極と負極とを分離させるセパレータ等についても従来より一般に使用されている公知のものを用いることができる。

【0017】

【実施例】以下、この発明の非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、正極材料における比容量が大きくなってエネルギー密度が向上し、高い電池容量が得られるようになることを、実験に基づいて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0018】この実施例においては、下記のようにして作製した正極と非水電解液とを用いるようにした。

【0019】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、正極材料に空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造を有する遷移金属酸化物である NaFeO_2 を用い、この NaFeO_2 が40重量部、導電剤であるアセチレンブラックが40重量部、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンが20重量部の割合になるように混合した後、これを直径が16mm、厚みが0.1mmの円板状に加圧成形し、これを110℃で真空乾燥させて正極を作製した。

【0020】〔非水電解液の作製〕非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカー

ボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、6フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を1mol/kgの割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【0021】そして、図1に示すように、試験セル10内に、上記のようにして作製した非水電解液14を収容させると共に、上記のようにして作製した正極を作用極11に用い、負極になる対極12と、参照極13とにそれぞれ金属リチウムを用いるようにした。

【0022】そして、上記の試験セル10において、まず、放電電流2mAで参照極13に対する作用極11の電位が0.5Vになるまで放電を行った後、充電電流2mAで参照極13に対する作用極11の電位が4.0Vになるまで充電を行った。その後も、同様にして放電と充電とを繰り返して行った。図2において、第1回目の放電時における電圧と正極における正極材料の比容量

(mAh/g)との関係を示す放電曲線を破線で、第1回目の充電時における電圧と正極における正極材料の比容量(mAh/g)との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図3において、第2回目の放電時における電圧と正極における正極材料の比容量(mAh/g)との関係を示す放電曲線を破線で、第2回目の充電時における電圧と正極における正極材料の比容量(mAh/g)との関係を示す充電曲線を実線で示した。

【0023】また、上記のような放電と充電とを1サイクルとして、放電と充電とを繰り返して行い、各サイクルの放電時における正極材料の比容量(mAh/g)を求め、その結果を図4に示した。

【0024】さらに、各サイクルにおける放電容量に対する充電容量の比率、すなわち放充電効率(%)を求め、その結果を図5に示した。

【0025】これらの結果から明らかなように、正極材料に空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造を有する遷移金属酸化物である NaFeO_2 を用いた場合、第1回目の放電時においては、正極材料の比容量が993mAh/gと非常に高くなっており、また第1回目と第2回目との間においては正極材料の比容量が大きく低下したが、このように比容量が大きく低下した2回目以降においても、従来の比容量が150mAh/g程度の LiCoO_2 に比べると、非常に高い比容量を示した。

【0026】また、第2回目以降においては、正極材料の比容量の低下は非常に少なく、放充電効率も100%に近い値になっており、高い容量で安定した放充電が行えるようになっていた。

【0027】次に、正極材料に比容量が993mAh/gになった上記の NaFeO_2 を用いると共に、負極材料に特願2000-321200号や特願2000-321201号に示す比容量が3000mAh/gになったLi-Si合金を用いた実施例の非水電解質二次電池と、正極材料に比容量が150mAh/gになった LiCoO_2 を用いると共に、負極材料に比容量が370m

Ah/gになった黒鉛を用いた比較例の非水電解質二次電池において、電池電圧を求めると共に、第1回目のサイクル時における容量密度(Ah/kg)を下記の式

*g)を下記の式(2)によって求め、その結果を下記の表1に示した。

【0028】

(1)により求め、さらにエネルギー密度(Wh/kg)

容量密度=(正極材料の比容量×負極材料の比容量)/(正極材料の比容量+負極材料の比容量) … (1)

【0029】

エネルギー密度=容量密度×電池電圧 … (2)

※【0030】

※【表1】

	正極材料		負極材料		容量密度 (Ah/kg)	エネルギー密度 (Wh/kg)
	種類	比容量 (mAh/g)	種類	比容量 (mAh/g)		
実施例	NaFeO ₂	993	Li-Si 合金	3000	746	448
比較例	LiCoO ₂	150	黒鉛	370	107	384

【0031】この結果から明かなように、実施例の非水電解質二次電池は、比較例の非水電解質二次電池に比べて、容量密度及びエネルギー密度が大きく向上していた。

【0032】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、正極における正極材料に、空間群R3mの結晶構造を有する遷移金属酸化物(但し、LiCoO₂を除く。)を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いるようにし、先ず放電を行って、負極材料に含まれているリチウムを上記の正極材料に挿入させた後、この正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行うようにしたため、多くの量のリチウムを充放電に関与させることができるようになり、正極材料における比容量が高くなって、エネルギー密度が向上し、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようになった。

20★【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例において使用した試験セルの概略説明図である。

【図2】上記の実施例の試験セルにおいて、1サイクル目における放電及び充電の特性を示した図である。

【図3】上記の実施例の試験セルにおいて、2サイクル目における放電及び充電の特性を示した図である。

【図4】上記の実施例の試験セルにおいて、サイクル数と正極材料の比容量との関係を示した図である。

【図5】上記の実施例の試験セルにおいて、サイクル数と放充電効率との関係を示した図である。

【符号の説明】

10 試験セル

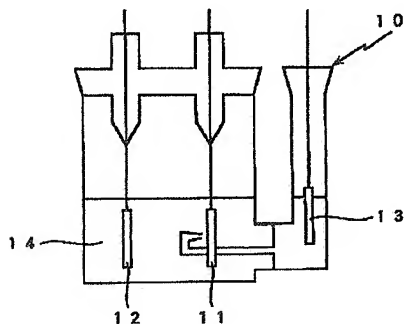
11 作用極(正極)

12 対極(負極)

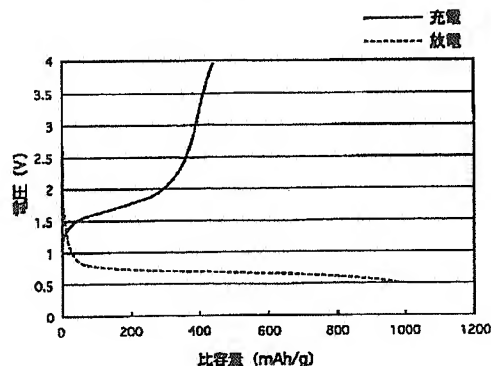
13 参照極

14 非水電解液(非水電解質)

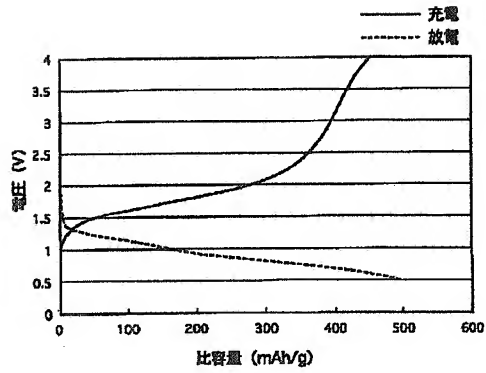
【図1】



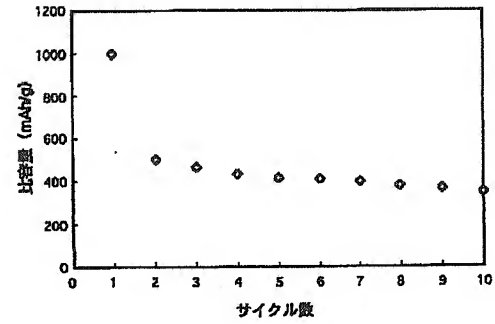
【図2】



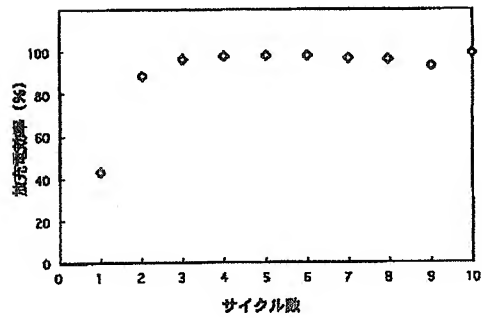
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05
AM07 DJ17
5H050 AA08 BA16 CA07 CA08 CB12
FA19 HA02 HA13